

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 60-139897

Date of Laid-Open: July 24, 1985

Application No. 58-247996

Filing date: December 28, 1983

Applicants: LION CORPORATION and Ipposha Oil Industries Co., Ltd.

Inventors: Junichi Shinoda et al.

Title of the Invention:

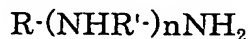
Softening agent for paper

Claim:

1. A softening agent for paper comprising, as an active ingredient, a urethane alcohol, a salt, or a cationized substance thereof,

wherein the urethane alcohol is obtained by reacting the following component (A) with the following component (B) at an appropriate molar ratio so that the component (A) contains at least one hydroxyl group per one molecule of the component (A) in an average value after being reacted with the component (B):

(A) a polyetherpolyol obtained by adding an alkylene oxide having 2 to 4 carbon atoms to a polyamine shown by the following formula:



wherein R is hydrogen or an aliphatic hydrocarbon group having 1 to 24 carbon atoms, R' is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, and n is a number of 1 or more,

wherein the polyetherpolyol has an average molecular weight of 500 to 35000, and the ethylene oxide content thereof is 5 to 80wt%; and

(B) a mono-isocyanate compound having a hydrocarbon group having 12 to 24 carbon atoms.

Page 1, right column lines 1 to 14

3. Detailed description of the invention

The present invention provides a softening agent for paper that can provide softness to thin papers for domestic use such as bathroom tissue, facial tissue, and paper towel.

As the softening agent for use in such thin papers for domestic use, fatty acid esters, emulsified paraffin, and cation activators of quaternary ammonium salt have been employed conventionally. However, dioleoyl phthalate (USP 3296065), oleic acid polyethylene glycol ester, and the like that are typical examples of the fatty acid ester softener, has insufficient softening effects, and the emulsified paraffin has disadvantages of decreasing strength and water absorption of the resultant paper.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-139897

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月24日

D. 21 H 3/60

7921-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 紙用柔軟剤

⑯ 特 願 昭59-247996

⑰ 出 願 昭59(1983)12月28日

⑱ 発 明 者 篠 田 純 一 千葉市真砂5-17-1-409

⑲ 発 明 者 栗 栖 武 彦 鎌倉市七里ヶ浜2-5-19

⑳ 発 明 者 森 田 清 三 宮田林市寺池台4丁目1番

㉑ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

㉒ 出 願 人 一方社油脂工業株式会社 大阪市港区三先1丁目17番36号

㉓ 代 理 人 弁理士 月 村 茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

紙用柔軟剤

2. 特許請求の範囲

1. 下記の(A)成分と(B)成分とを、(A)成分1分子当り平均少なくとも1個の水酸基が残存するモル比で反応させて得られるウレタンアルコール、その塩又はそのカチオン化物を有効成分とする紙用柔軟剤

(A) 一般式 $R-nHR' \xrightarrow{\Delta} NH_2$ (式中、Rは炭素又は炭素数1~24の脂肪族炭化水素基であり、R'は炭素数2~4のアルキレン基であり、nは1以上の数である)で示されるポリアミンに、炭素数2~4の炭化アルキレンを付加して得られる平均分子量500~35000、炭化エチレン含有量5~80重量部のポリエーテルポリオール、

(B) 炭素数12~24の炭化水素基を有するモノイソシアネート化合物、

3. 発明の詳細な説明

本発明はトイレットペーパー、ティッシュペーパー、紙タオルなどの所謂家庭用薄葉紙に柔軟性を付与する紙用柔軟剤に係する。

上記の如き家庭用薄葉紙を対象とした柔軟剤としては、これまで脂肪酸エステル類、パラフィン乳化物、第四級アンモニウム塩型カチオン活性剤などが用いられて来た。しかしながら、脂肪酸エステル系柔軟剤の典型例であるフタル酸ジオレイル(米国特許第3296065号)やオレイン酸ポリエチレングリコールエステルなどは、柔軟効果が必ずしも十分でなく、パラフィン乳化物は紙力と吸水性を低下させる欠点がある。また、第四級アジモニウム塩型カチオン活性剤、例えばイミダジリン環を有する第四級塩(特開昭48-22701号参照)やジアルキルメチルアジモニウムクロライドなどは、良好な柔軟効果を発揮するものの、発泡性が大いいため、抄紙作業に支障を来すおそれがあり、加えて紙力と吸水性の低下を招く不都合もある。

本発明は従来の紙用柔軟剤に指摘される上記のような問題点に鑑みて、紙力乃至は吸水性の低下を伴うことなく、家庭用薄葉紙に十分な柔軟性を付与することができ、しかも抄紙作業の障害となる程発泡することのない新しい紙用柔軟剤を提供せんとするものであつて、その柔軟剤は下記の(A)成分と(B)成分とを、(A)成分1分子当り平均少なくとも1個の水酸基が残存するモル比で反応させて得られるウレタンアルコール、その塩又はそのカチオン化ウレタンアルコールを有効成分とする。

(A) 一般式： $R + nHR' \frac{1}{2} NH_2$ (式中、Rは水素又は炭素数1～24、好ましくは1～20の脂肪族炭化水素基であり、R'は炭素数2～4、好ましくは2～3のアルキレン基であり、nは1以上、好ましくは1～5の数である)で示されるポリアミンに、炭素数2～4の酸化

アルキレンを、好ましくは酸化エチレンと炭素数3～4の酸化アルキレンを付加して得られる平均分子量500～35000、酸化エチレン含有量5～8.0重量%のポリエーテルポリオール。

(B) 一般式： $R''-NCO$ (式中、R''は炭素数12～24、好ましくは12～20のアルキル基、アルケニル基又はアルキルアリール基である)で示されるモノイソシアネート化合物。

本発明の紙用柔軟剤を得るにあたり、(A)成分として使用されるポリエーテルポリオールは、その平均分子量が500～35000の範囲内にあり、且つ酸化エチレン含有量が5～8.0重量%の範囲内にあることが必要であつて、平均分子量及び酸化エチレン含有量のいずれかが上記の範囲を逸脱した場合に、柔軟効果に優れた柔軟剤を得ることができない。また、(A)成分は酸化エチレン以外の酸化アルキレン、すなわち炭素数3～4の酸化アルキレンが付加されたものであることが必要であつて、炭素数3～4の酸

化アルキレンが付加されていないポリエーテルポリオールの使用は、柔軟剤の結着性を高めるので、避けるべきである。従つて、(A)成分の調製に際して上記一般式のポリアミンに付加される酸化アルキレンは、酸化エチレンと炭素数3～4の酸化アルキレンで構成されることを可とする。

(B)成分として使用されるモノイソシアネート化合物は、極く一般的な界面活性剤の親油基として耐ましい炭素数12～24の炭化水素基を有していなければならない。炭素数がこの範囲から外れると、十分な柔軟効果を發揮する柔軟剤を収得できないからである。また、(B)成分はモノイソシアネートであることが必要であつて、ポリイソシアネート化合物の使用は推奨できない。ちなみに、ポリイソシアネート化合物は柔軟剤として作用するため、これを(A)成分と反応させた場合、反応生成物は高分子化して水不溶性になる心配があり、これに加えて親油基の数が相対的に減少する不都合がある。

本発明の紙用柔軟剤は、上記した(A)成分と(B)成分との反応生成物に相当するウレタンアルコール、その塩又はそのカチオン化ウレタンアルコールを有効成分とするが、(A)成分と(B)成分を反応させるに際しての両成分のモル比は、極めて重要であつて、本発明では(A)成分と(B)成分を、(A)成分1分子当り平均少なくとも1個の水酸基が残存するモル比で反応させるものとする。(A)成分が保有しているすべての水酸基が(B)成分、すなわちモノイソシアネート化合物と反応したものは、水に溶解せず、紙用柔軟剤の有効成分とすることができない。

(A)成分と(B)成分との反応は、通常のウレタン反応と同様に、触媒触媒の存在下、非水系で行なうことが重要であり、(A)成分と(B)成分のモル比が上記の条件を満足している限り、この反応によつて得られるウレタンアルコールと水を混合して容易に水溶液を乃至は水性乳濁液を得ることができる。またウレタンアルコールをカチオン化物としたい場合には、カチオン化剤とし

てハロゲン化アルキル、シアルキル硫酸、酢酸などが使用可能である。

本発明の紙用柔軟剤は、(A)成分と(B)成分を非水系、特に無溶媒系で反応させて得られるが、使用上の理由から水溶液乃至は水性乳濁液の状態が好ましく、そのまま家庭用薄葉紙の抄紙工程に使用される。その場合の使用量はウレタンアルコール、その塩又はカチオン化ウレタンアルコール換算で、パルプの0.1~2.0重量%、好ましくは0.5~1.5重量%の範囲を可とする。この範囲を下廻る場合は効果が不十分であり、この範囲より過剰に使用しても格別の効果を期待できない。

トイレットペーパー、ティッシュペーパー、紙タオルなどの所謂家庭用薄葉紙を抄造するに当り、本発明の紙用柔軟剤を使用すれば、ほとんど発泡を伴うことなく抄造紙を得ることができ、しかもその抄造紙には優れた吸水性と柔軟性を付与することができる。そして本発明の紙用柔軟剤は電力低下を招くこともない。

実施例

次表に示すポリエーテルポリオール(A)とモノイソシアネート(B)とを、通常のウレタン反応と同様に錫系触媒の存在下、無溶媒で所定のモル比で反応させた後、水を加えて固型分30%の水溶液乃至水性乳濁液を得た。

一方、LBKP/NBKP=50/50のパルプを叩解してフリーネス約500 ml CSFにした後、パルプ解解機(JISP-8209)でパルプ濃度1.5%のスラリーにした。次にこのスラリーを攪拌しながら柔軟剤を対パルプ量で1.0重量%添加し、3分間攪拌した。しかる後得られたパルプスラリーを坪量20g/㎡になるよう角型ハンドシートマシーン(船谷理機工業製)で抄紙した。そして得られた試験紙の性能評価を下記のように行なった。

①柔軟性

得られた試験紙について触感テストを行い、次のように表示した。かなり柔らかい○、柔らかい○、やや柔らかい△、柔らかくない×

い×

②紙力(裂断長)

JISP-8113に基づいて測定し、裂断長(km)で表示した。

③吸水性

JISP-8141に基づいて測定し、吸水度(%)で表示した。

④発泡性

抄紙機での発泡性を調べ、シート形成時に泡が壊れるものをチェックした。

以上の結果を次表に示す。尚、表中のR、R'及びnはポリエーテルポリオール(A)の前置物質であるポリアミン $R-NH(R')_nNH_2$ のR、R'及びnに対応し、R'はモノイソシアネート $R'-NCO$ のR'に対応する。またEO%は酸化エチレン含有量を示す。

(以下余白)

系 軟 剤										系 軟 剤 の 効 果			
ポリエーテルポリオール (A)					モノイソ シアネート (B) R ²	モル比 (A)/(B)	カチオン 化剤	30℃水溶 液の状態	柔軟性	破断長 (mm)	吸水率 (%)	発泡性	
n	R ¹	n	全分子量	EO多									
実 施 例	H	(CH ₂) ₆	1	530	10	C ₁₂ H ₂₅	1/2	CH ₃ COOH	乳濁	○	3.20	20.5	無
	"	"	"	2,250	"	"	1/4	"	"	○	3.08	21.2	"
	"	"	"	"	"	"	1/2	無	"	⊙	3.48	20.2	"
	"	"	"	"	"	"	"	(CH ₃) ₂ SO ₄	"	⊙	3.52	21.0	"
	"	"	"	"	"	"	1/3	CH ₃ COOH	"	⊙	3.01	20.0	"
	"	"	"	"	"	C ₁₂ H ₂₅	1/2	"	"	○	3.50	20.6	"
	"	"	"	"	40	C ₁₈ H ₃₇	1/1	"	透明	○	3.58	21.8	"
	"	"	"	"	"	"	1/8	"	"	○	4.16	19.9	"
	"	"	"	7,000	10	"	1/3	"	乳濁	○	3.87	18.6	"
	"	"	"	22,000	70	"	1/3	"	透明	○	3.85	20.5	"
	"	(CH ₂) ₆	"	3,770	10	"	1/2	"	乳濁	⊙	3.35	18.9	"
	"	(CH ₂) ₆	2	3,500	"	"	1/2	"	"	○	3.42	19.8	"
	"	"	3	4,000	"	"	1/4	"	"	○	3.28	18.3	"
	"	"	4	4,000	"	"	1/4	"	"	○	3.10	19.9	"
	C ₁₈ H ₃₇	(CH ₂) ₆	1	3,000	"	"	1/1	"	"	⊙	3.42	19.5	"
比 較 例	H	(CH ₂) ₆	1	2,750	10	C ₁₈ H ₃₇	1/4	"	乳濁固体 析出	×	2.30	15.5	"
	P.F.C. 400 オレイン酸エステル								乳濁	×	3.67	20.0	"
	パラフィンオイルエマルジョン								"	△	3.58	14.0	"
	イミダゾリン環を有する脂肪族塩								"	⊙	2.34	13.3	有
	無 添 加								—	×	4.12	16.0	無